تحلیل عوامل ترمودینامیکی مؤثر بر تشکیل محلول جامد فوق اشباع نانوساختار در دستگاه آلیاژی مس-آهن با آلیاژسازی مکانیکی*

میلاد مجتهدی(۱) مسعودگودرزی(۲) محمدرضا ابوطالبی(۳)

چکیده

در این پژوهش، عوامل ترمودینامیکی مؤثر در تشکیل محلول‌های غیرتعادلی در فرایند آلیاژسازی مکانیکی تحلیل شده‌اند. انرژی فصل مشترک، انحنای فصل مشترک و انرژی ذخیره شده در فاز بی‌شکل، عواملی هستند که در این پژوهش بررسی شده‌اند. برای این‌منظور، ابتدا یک مدل هندسی- آماری برای تحلیل مجموعه‌های نانوساختار دوفازی ارائه شد. سپس، نمونه‌هایی با نسبت وزنی برابر از مس و آهن به‌روش مکانیکی آلیاژسازی شدند و نتایج بررسی‌های عملی XRD و TEM با مدل‌سازی انجام شده ادغام شدند. به این ترتیب، عوامل فوق‌الذکر در دستگاه آلیاژی مس- آهن تحلیل و مقایسه شدند. نشان داده شد که مقدار بالای حد حلالیت در این دستگاه، با تشکیل مداوم مناطق چند نانومتری بی‌شکل و تبدیل آن‌ها به محلول جامد امکان‌پذیر است.

واژه‌های کلیدی آلیاژسازی مکانیکی، ترمودینامیک، محلول جامد فوق اشباع، فصل مشترک، فاز بی‌شکل.

Analysis of Thermodynamic Factors Affecting the Formation of Nanostructured Supersaturated Solution in Mechanical Alloying of Cu-Fe System

M. Mojtahedi M. Goodarzi M.R. Aboutalebi

Abstract

In this study, the thermodynamic factors with effects on the formation of non-equilibrium solutions in mechanical alloying have been investigated. The analyzed factors were the interface energy, the interface curvature and the stored energy of amorphous phase. For this purpose, a geometrical model with statistical considerations was first developed in order to investigate the dual-phase nanostructured systems. The mechanically alloyed Cu-Fe samples with the same weight percents were then prepared. The results of experimental XRD and TEM investigations were combined with those obtained from modeling. A comparative study was conducted for the effects of the mentioned factors. It was shown that the high solubility limit in the Cu-Fe system can be obtained by the continuous formation of amorphous nanometric regions and their subsequent transformation to solid solutions.

Key Word Mechanical alloying, Thermodynamics, Supersaturated solid solution, Interface, Amorphous phase.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۹/۱۱ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱/۱٤ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، دانش آموخته‌ی دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۲) دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۳) استاد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

مقدمه

در چنـد دهـه‌ی گذشـته، آلیاژسـازی مکـانیکی به‌عنوان روشی ساده با قابلیّت‌هایی پیچیده شناخته شده است. شکست و جوش سرد پی‌درپـی ذرات فلـزی در ایـن روش، موجـب انباشـته شـدن تعـداد زیـادی از عیب‌های ساختاری می‌شود که به نوبه‌ی خود می‌توانـد تشکیل فازهای دور از تعادل را تسهیل نماید [1]. اگـر چه سنتز مواد دور از تعـادل ماننـد فلـزات و آلیاژهـای نانوساختار، مواد بی‌شکل و آلیاژهای فوق اشباع با ایـن روش توسعه‌ی قابل‌توجهی یافتـه اسـت، امّـا دلایـل و سازوکارهای تشکیل برخی از این مواد هم‌چنـان قابـل بحث است.

تشکیل محلول جامد در مجموعه‌هایی بـا انتـالپی انحلال مثبت، یکـی از پدیـده‌هـایی اسـت کـه از نظـر ترمودینامیک مواد سـؤال‌برانگیـز بـوده اسـت. نظـرات گوناگونی در باره‌ی دلیل تشـکیل محلـول‌هـای جامـد فوق اشباع در آلیاژسازی مکانیکی مطـرح شـده اسـت. شوارز [2]، ابتدا با بررسی دستگاه آلیاژی Ni-Ti اعـلام کرد که تشکیل فاز بی‌شکل در فرایند آسیاکاری موجب تغییر مماس مشترک بین نمودارهای انـرژی آزاد فازهـا می‌شود و به‌این ترتیـب، محـدوده‌ی پایـداری محلـول جامد افزایش مـی‌یابـد. پـس از آن، سـوریانارایانا [3]، تشکیل محلول جامد فوق اشباع در دسـتگاه Ti-Mg را ناشی از افزایش عیب‌های سـاختاری و انـرژی ذخیـره شده در ساختار دانست. از سوی دیگر، یاوری [4]، بـه تشکیل گلویی‌ها و نقاط تیـز از فـاز BCC در دسـتگاه آلیاژی مس- آهن اشاره کرده است و نشان داده اسـت که تأثیر فشار مویینگی در نقاطی با شعاع انحنـای یـک نانومتر مـی‌توانـد دلیـل افـزایش حـد حلالیّـت باشـد. دوروفی‌یف [5,6]، نیز با بررسی روند تغییـرات فـازی در دسـتگاه Fe-Sn اعـلام نمـوده اسـت کـه تشـکیل ترکیبات بین فلزی می‌تواند از نقطه نظر ترمودینـامیکی به‌عنوان یک مرحلـه‌ی واسـطه بـرای تشـکیل محلـول جامد فوق اشباع عمل کند. در نهایت، کالوشـکین [7]، مرزهای دانه را به‌عنوان فـاز بـی‌شـکل در نظـر گرفتـه است و استدلال کرده است که فرایند انحـلال در مـرز دانه‌ها و از طریق تبدیل فاز پرانرژی بی‌شکل به محلول جامد انجام می‌گیرد.

می‌توان گفت که برخی از این نظریات، هم‌چـون تأثیر ترکیبات بـین فلـزی، عمومیّـت ندارنـد، زیـرا در دستگاه‌های آلیاژی که چنین تحوّلاتی رخ نمی‌دهند نیز افزایش حد حلالیّت مشـاهده شـده اسـت. در مقابـل، عواملی هم‌چون انرژی ذخیره شده در فصل مشترک‌هـا و تأثیر انحنای ذرات حالت کلّی‌تر دارند و می‌توانند در تمامی دستگاه‌های آلیاژی مـؤثر باشـند، امّـا در بـاره‌ی مقدار تأثیر این عوامـل، در پـژوهش‌هـای انجـام شـده اختلاف وجود دارد. بنابراین، نیاز به انجام یک بررسـی مقایسه‌ای بین عوامل احتمالی انحلال در یـک دسـتگاه آلیاژی واحد به‌چشم می‌خورد.

از سـوی دیگـر، محاسـبات انجـام شـده در پژوهش‌های موجود حاوی فرض‌های مهم ساده کننـده هستند. به‌عنوان نمونه، برای محاسبه‌ی مسـاحت فصـل مشترک، دانه‌ها به‌شکل ساده‌ی مکعب [8]، یا کـره [9-11]، در نظر گرفته‌شده‌اند. این موجب ایجـاد مقـداری خطا نسبت به حالت واقعـی شـده اسـت. در پـژوهش دیگر، انرژی فصل مشترک برابر با انـرژی مـرز دانـه‌ی جزء حلّال در نظر گرفتـه شـده اسـت [10,12-14]. از سوی دیگر، مرز دانه‌ها به‌صورت صفحه‌های دو بعـدی تصوّر شده‌اند و به تغییـرات ضـخامت و حجـم فصـل مشـترک در مـواد نانوسـاختار توجـه نشـده اسـت. از جنبه‌ی عملی نیز عمدتاً در هر پـژوهش از یـک روش تحلیـل پـراش پرتـوی ایکـس (XRD) بـرای تعیـین اندازه‌ی بلورک‌هـا اسـتفاده شـده اسـت، در حـالی‌کـه استفاده از روش‌های گوناگون تحلیل پـراش مـی‌توانـد منجر به محاسبه‌ی اندازه‌های متفـاوتی از بلـورک‌هـای یک ماده‌ی واحد شود. بـا توجـه بـه وابسـتگی تـوانی مساحت مرز دانه بـه انـدازه‌ی بلـورک‌هـا، تفـاوت در اندازه‌ی بلورک‌های محاسبه شده می‌توانـد تـأثیر قابـل توجهی بر مقدار محاسبه شده برای فصل مشترک‌هـای موجود داشته باشد و در نتیجه، محاسبه‌ی انرژی ذخیره

شده را دچار تغییر کند.

در میان دستگاه‌های آلیاژی که از دیدگاه ترمودینامیک انحلال بررسی شده‌اند، دستگاه مس-آهن مورد توجّه نسبتاً زیادی بوده است. در این دستگاه آلیاژی، تحوّلات فازی خاص نظیر تشکیل ترکیبات بین فلزی و فاز بی‌شکل، گزارش نشده است. از سوی دیگر، حلالیّت آهن در فاز FCC تا بیش از ۵۰ درصد گزارش شده است [15-17]. بنابراین، این دستگاه آلیاژی به‌عنوان نمونه‌ای جالب توجه برای بررسی افزایش حد حلالیّت در دسترس است.

هدف از انجام این پژوهش، بررسی دلایل ترمودینامیکی محتمل برای تشکیل محلول جامد فوق اشباع در آلیاژسازی مکانیکی آلیاژهای مس- آهن بوده است. برای این‌منظور، ابتدا انرژی آزاد انحلال و بی‌شکل شدن در این دستگاه آلیاژی با استفاده از روابط و مدل‌های موجود محاسبه شد. سپس، مدلی هندسی- آماری از ذرات پودر و فصل مشترک‌های آن‌ها تهیّه شد که فرض‌های ساده کننده‌ی پیشین در آن تا اندازه‌ای اصلاح شده است تا مدل به واقعیّت نزدیک‌تر باشد. پس از تهیّه‌ی محلول جامد فوق اشباع مس- آهن، به‌کمک مدل‌سازی انجام شده و متغیرهای ریزساختاری به‌دست آمده، تأثیرگذاری هر یک از عوامل محتمل برای انحلال تحلیل شد. به‌این ترتیب، دلایل گوناگون برای انحلال در یک دستگاه آلیاژی واحد سنجیده شد و در نهایت، شرایط ترمودینامیکی تشکیل محلول جامد تشریح شد.

روش تحقیق

پودرهای عنصری مس و آهن با خلوص ۹۹/۸ درصد با نسبت وزنی برابر مخلوط و آسیا شدند. عملیّات آلیاژسازی مکانیکی در آسیای ماهواره‌ای با محفظه و گلوله‌های فولادی تحت محیط گاز آرگون انجام گرفت. نسبت وزنی گلوله به پودر برابر با ۲۰/۱ و سرعت چرخش آسیا، ۳۷۰ دور در دقیقه انتخاب شد. افزون بر این، از یک درصد وزنی اسید استئاریک برای جلوگیری از ایجاد جوش سرد بین ذرات پودر و گلوله‌ها استفاده شد. مدّت زمان‌های آسیاکاری مخلوط‌های پودری، در جدول (۱) آمده‌اند.

نمونه‌های تهیّه شده، با انجام آزمون پراش پرتوی ایکس از نقطه نظر ریزساختاری و فازی بررسی شدند. برای این‌منظور، از دستگاه PHILIPS–Xpert با لامپ پرتوی ایکس CoK_α با طول موج ۱/۷۸۹ آنگستروم، فاصله‌ی پرتودهی °۰/۰۲ و زمان پرتودهی چهار ثانیه در هر تابش استفاده شد. سپس، به‌منظور حذف خطای دستگاهی، یک نمونه‌ی استاندارد از آلومینای خالص در شرایط تاب‌کاری شده تهیّه شد. خطای دستگاهی با استفاده از پیک‌های این نمونه اندازه‌گیری شد و سپس، مقدار به‌دست آمده در هر یک از زاویه‌های پراش مس- آهن، به‌روش کاگلیوتی [18]، محاسبه شد. برای کم کردن خطا از پهنای پیک در نصف ارتفاع، از رابطه‌ی هالدر- واگنر [19]، که مربوط به پیک‌های مختلط (گوسی- لورنتزی) است، استفاده شد. پس از آن، اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از چهار روش تحلیل پراشرر [20]، ویلیام‌سون- هال [21]، ریتولد [22]، و کیجسر [23]، محاسبه شد.

به‌منظور مشاهده و بررسی ریزساختار، از میکروسکُپ الکترونی عبوری با بزرگ‌نمایی بالا (HRTEM) مدل Tecnai G2 F30 با اختلاف پتانسیل ۳۰۰ kV استفاده شد. از مشاهدات انجام شده، برای تکمیل بررسی‌های ریزساختاری و فازی مبتنی بر تحلیل پراش، استفاده شد.

در انتها، از اندازه‌ی بلورک‌های محاسبه شده با تحلیل پراش، برای تعیین سطوح فصل مشترک استفاده شد. برای این‌منظور، در مدل هندسی- آماری ارائه شده، از اندازه‌ی بلورک‌ها و انرژی فصل مشترک‌های موجود استفاده شد.

جدول ۱ مدّت زمان آسیاکاری و اندازه‌ی بلورک فازهای FCC و BCC به‌دست آمده از چهار روش تحلیل پراش

کد نمونه		E6	E12	E24	E48	E96
مدّت زمان آسیاکاری (ساعت)		٦	١٢	٢٤	٤٨	٩٦
اندازه‌ی بلورک فاز FCC (نانومتر)	شرر	١١/٣	٨/٥	٦/٧	٦/٤	٦/٩
	ویلیام‌سون- هال	١٣/٧	٨/٨	٨/٦	٨/٦	١٠/٠
	ریتولد	٩/١	٦/٧	٥/٣	٥/٠	٥/٣
	کیجسر	١٥/٧	١٢/١	٨/٨	٨/٣	٨/٦
اندازه‌ی بلورک فاز BCC (نانومتر)	شرر	٥/٦	٥/٥	٥/٨	٦/٢	--
	ویلیام‌سون- هال	١٤/٧	١١/٢	٦/٥	--	--
	ریتولد	٤/٨	٤/٧	٤/٩	--	--
	کیجسر	٤/٩	٦/٣	--	--	--

محاسبه‌ی انرژی آزاد انحلال و بی‌شکل شدن در دستگاه آلیاژی مس-آهن

به‌منظور بررسی تأثیر انرژی‌های ذخیره شده در ماده بر افزایش حد حلالیّت، ابتدا لازم است تا انرژی آزاد تشکیل محلول جامد و فاز بی‌شکل در دستگاه آلیاژی مس- آهن محاسبه شود. در مدل محلول‌های باقاعده، برای محاسبه‌ی انرژی آزاد گیبس انحلال (ΔG^M) در یک دستگاه دوتایی می‌توان نوشت [24]:

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^{Ideal}$$
$$\Delta S^{Ideal} = R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \qquad (١)$$

که در آن، ΔH^M انتالپی انحلال، X_A و X_B به‌ترتیب کسر اتمی اجزای تشکیل دهنده‌ی A و B ، R ثابت جهانی گازها و T دمای مطلق می‌باشند. عوامل مؤثر بر مقدار ΔH^M نیز عبارتند از [25]:

$$\Delta H^M = \Delta H_c + \Delta H_E + \Delta H_s \qquad (٢)$$

ΔH_C انرژی شیمیایی ناشی از تفاوت در انرژی پیوندها و ΔH_E انرژی کش‌سان ناشی از ناهمخوانی ابعاد اتم‌ها هستند. ΔH_S بخش ساختاری ناشی از تمایل فلزات واسطه به تبلور در یک شبکه‌ی بلوری است و عمدتاً قابل صرف‌نظر فرض می‌شود.

در مدل میدما [26]، سهم شیمیایی انتالپی انحلال در فلزات واسطه برابر است با:

$$\Delta H_C = f\left(C^s\right)\left(X_A H^{sol}_{A\,in\,B} + X_B H^{sol}_{B\,in\,A}\right) \qquad (٣)$$

$$H^{sol}_{A\,in\,B} = \frac{2P(V_A^m)^{2/3}}{\left\{(n^A_{ws})^{-1/3} + (n^B_{ws})^{-1/3}\right\}} \times \left[-\left(\Delta\varnothing^*\right) + \frac{Q}{P}(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - \frac{R}{P}\right]$$

$$H^{sol}_{B\,in\,A} = \frac{2P(V_B^m)^{2/3}}{\left\{(n^A_{ws})^{-1/3} + (n^B_{ws})^{-1/3}\right\}} \times \left[-\left(\Delta\varnothing^*\right) + \frac{Q}{P}(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - \frac{R}{P}\right]$$

که در آن‌ها، V_A^m و V_B^m حجم مولی اجزای A و B، $\varnothing^*$ تابع کار و n_{ws} چگالی الکترونی است. Q ،P و R ثابت‌هایی مرتبط با اجزای تشکیل دهنده‌ی مجموعه هستند [26]. $f\left(C^s\right)$ تابع غلظت نام دارد و به‌شکل زیر تعریف می‌شود:

$$f\left(C^s\right) = C^s_A C^s_B \qquad (٤)$$

$$C_B^S=\frac{X_B V_B^{m\,2/3}}{X_A V_A^{m\,2/3}+X_B V_B^{m\,2/3}}$$

$$C_A^S=\frac{X_A V_A^{m\,2/3}}{X_A V_A^{m\,2/3}+X_B V_B^{m\,2/3}}$$

برای محاسبه‌ی ΔH_E، رابطه‌ی (۵) ارائه شده است [27]:

$$\Delta H_E=X_A X_B(X_A\Delta E_{A\ in\ B}^{elastic}+X_B\Delta E_{B\ in\ A}^{elastic}) \qquad (۵)$$

که در آن:

$$\Delta E_{A\ in\ B}^{elastic}=\frac{2K_A G_B(V_B^m-V_A^m)^2}{3K_A V_B^m+4K_B V_A^m} \qquad (٦)$$

$$\Delta E_{B\ in\ A}^{elastic}=\frac{2K_B G_A(V_A^m-V_B^m)^2}{3K_B V_A^m+4K_B V_B^m}$$

در این رابطه‌ها، K مدول کشسان و G مدول برشی هستند.

به‌دلیل نبود نظم بلوری در فاز بی‌شکل، انرژی کشسان و انرژی ناهمخوانی شبکه‌ی بلوری در محاسبه‌ی انتالپی بی‌شکل شدن تأثیری ندارند. در مقابل، عبارت دیگری در کنار ΔH_C وارد می‌شود که نشان‌گر بی‌نظمی اتم‌هاست و مقدار آن توسط میدما و همکاران، برابر با ۳/۵ برابر میانگین مولی دمای ذوب عناصر تشکیل دهنده تخمین زده شده است [25]:

$$\Delta H^{amph}=\Delta H_C+3.5T_{fuse} \qquad (۷)$$

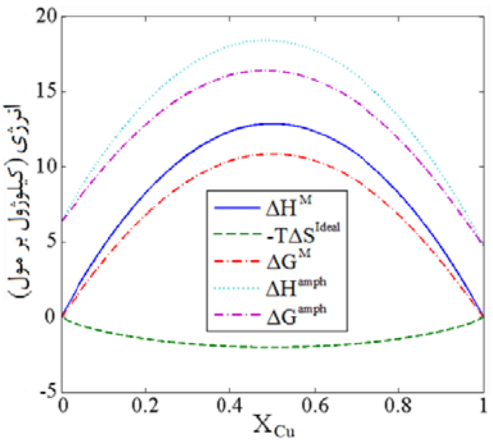
$$T_{fuse}=X_A T_{mA}+X_B T_{mB}$$

T_{mA} و T_{mB} دماهای ذوب عناصر A و B هستند.

در نهایت، انرژی آزاد بی‌شکل شدن مطابق با رابطه‌ی (۸) محاسبه می‌شود:

$$\Delta G^M=\Delta H^{amph}-T\Delta S^{Ideal} \qquad (۸)$$

با استفاده از رابطه‌های ارائه شده، انرژی آزاد انحلال و انرژی آزاد گیبس بی‌شکل شدن در دستگاه آلیاژی مس- آهن را می‌توان بر حسب ترکیب شیمیایی محاسبه کرد. نمودارهای مربوط در دمای ۳۵۰ درجه‌ی کلوین، در شکل (۱) نشان داده شده‌اند. ثابت‌های مورد استفاده، در جدول (۲) آورده شده‌اند. بیشینه‌ی انتالپی محاسبه شده مربوط به ترکیب ۵۰-۵۰، برابر با kJ/mol ۱۲/۹ می‌باشد. این مقدار با میزان‌های اندازه‌گیری شده توسط تورچانین (۱۰/٦ kJ/mol) به‌ازای ۵۰ درصد آهن) و الکسن (۱۲/۷ kJ/mol به‌ازای ٤۸ آهن) [28]، تطابق خوبی دارد.



شکل ۱ انتالپی و انرژی آزاد تشکیل فازهای بی‌شکل و محلول جامد در دستگاه آلیاژی مس- آهن

جدول ۲ ثابت‌های مورد استفاده در محاسبه‌ی انرژی‌های انحلال و بی‌شکل شدن در دستگاه آلیاژی مس- آهن [26,29]

عامل	مس	آهن
nws1/3 (4×1022 el/cm3)1/3	۱/٤۷	۱/۷۷
* (Volt)Ø	٤/٤٥	٤/۹۳
Vm (cm3)	۷/۱۱	۷/۰۹
Tm (K)	۱۳٥۷/٦	۱۸۱۱/۱
K (10^{10} N.m^2)	۱۳/۸	۱۷/۰
G (10^{10} N.m^2)	٤/۸	۸/۲

P=۱٤/۱ kJ.V^{-2},Q/P=۹/٤

مدل‌سازی مجموعه‌ی نانوساختار دوفازی

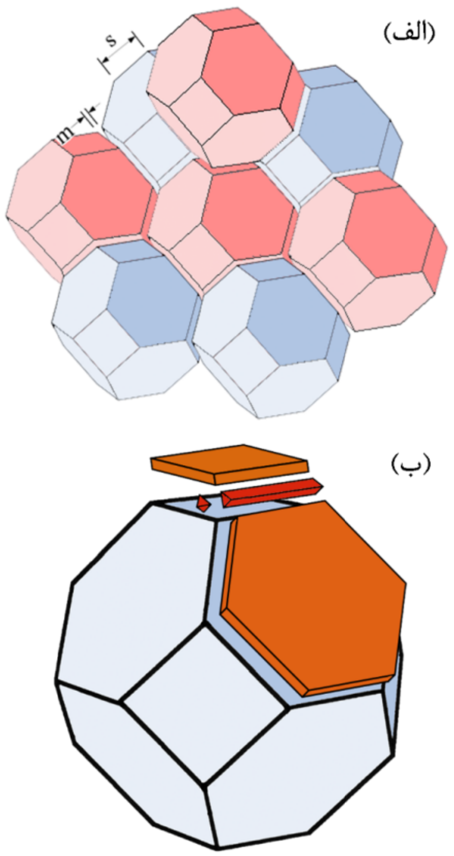
کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها تا کم‌تر از ده نانومتر، موجب قرار گرفتن حجم قابل توجهی از ماده در مرز بلورک‌ها می‌شود. بنابراین، مدلی هندسی- آماری ساخته شد تا بتوان کسر اتمهای قرار گرفته در فصل مشترک را با در نظر گرفتن شرایطی نزدیک‌تر به

واقعیّت، محاسبه کرد. برای این‌منظور، بلورک‌های دو جزء A و B به‌شکل هشت وجهی پخ دار (Truncated octahedral) در نظر گرفته شدند (شکل ۲– الف). در نظر گرفتن مرزها به‌صورت صفحه‌های دوبعدی یک فرض منطقی در مواد مهندسی متداول است، امّا در مواد نانوساختار کسر قابل توجهی از مرزها به‌صورت خطوط برخورد سه‌گانه و نقاط گردابی (Vortex points) هستند که در میان لبه‌ها و گوشه‌های وجوه قرارگرفته‌اند و در صورت استفاده از صفحه‌های دو بعدی، در نظر گرفته نمی‌شوند. بنابراین، فضاهای سه‌بعدی فصل مشترک مطابق با شکل (۲– ب) در نظر گرفته شدند.

یک مول ماده متشکل از ذرات A و B که آسیاکاری شده است، به‌عنوان مجموعه‌ی مورد بررسی در نظر گرفته شد. تعداد کل ذرات هشت‌وجهی پخ‌دار در یک مول ماده، با n^{TO} نشان داده می‌شود. افزون بر این، تعداد ذرات A با n_A^{TO} و تعداد ذرات B با n_B^{TO} مشخص می‌شود. بنابراین، می‌توان نوشت:

$$n^{TO}=n_A^{TO}+n_B^{TO} \qquad (۹)$$

به‌منظور محاسبه‌ی تعداد ذرات A یا B در یک مول ماده، لازم است تا حجم اجزاء بر حجم یک بلورک تقسیم شود. حجم یک بلورک هشت‌وجهی با طول ضلع s برابر است با $V^{TO}=8\sqrt{2}s^3$. از سوی دیگر، اندازه‌ی بلورک در اجزای A و B حین آسیاکاری یکسان نیستند. در صورت استفاده از شکل‌های منظم با اندازه‌ی متفاوت، فضاهایی خالی بین بلورک‌ها ایجاد خواهند شد و امکان محاسبه‌ی صحیح حجم فصل مشترک از بین می‌رود. بنابراین، از یک تقریب استفاده می‌شود و اندازه‌ی بلورک به‌صورت میانگین حجمی اندازه‌ی بلورک‌های A و B در نظر گرفته خواهد شد. در اینجا، حجم میانگین بلورک به‌صورت $V_A.V_A^f+V_B.V_B^f$ تعریف می‌شود و در ادامه، از اندازه‌ی بلورکی با این حجم استفاده خواهد شد. V_A و V_B، به‌ترتیب حجم یک بلورک A و B، و V_A^f و V_A^f کسر حجمی این اجزاء هستند.



شکل ۲ طرح‌واره‌ای از بلورک‌های هشت‌وجهی پخ‌دار، الف) چیدمان اتفاقی بلورک‌های دو فاز در کنار یک‌دیگر و ب) مناطق قرارگرفته بین دو یا چند بلورک در فصل مشترک‌های سه‌بعدی

در یک مجموعه‌ی دوفازی، سه نوع فصل مشترک A-A، B-B و A-B وجود دارند. برای محاسبه‌ی انرژی فصل مشترک، ابتدا لازم است تا تعداد هر نوع از فصل مشترک‌های موجود تعیین شود. برای این‌منظور، نسبت تعداد بلورک‌های A و B به کل بلورک‌های مجموعه را به‌ترتیب با f_A^{TO} و f_B^{TO} نشان می‌دهیم. می‌توان نوشت:

$$f_A^{TO}=\frac{n_A^{TO}}{n^{TO}},\ f_B^{TO}=\frac{n_B^{TO}}{n^{TO}} \qquad (۱۰)$$

حال، دو مکان مجاور هم را در فضای سه‌بعدی در نظر می‌گیریم. احتمال آن‌که این دو مکان هم‌زمان توسط بلورک‌های A پر شده باشند، برابر با $f_A^{TO}.f_A^{TO}$ می‌باشد و احتمال آن‌که هم‌زمان توسط دانه‌های B پر شده باشند، برابر با $f_B^{TO}.f_B^{TO}$ خواهد بود. احتمال آن‌که یک جفت A-B ایجاد شود، برابر با $2f_A^{TO}.f_B^{TO}$ است.

از سوی دیگر، هم‌چنان‌که در شکل (۲- ب) نشان داده شده است، چهار گونه فضای مختلف در اطراف هر یک از بلورک‌ها وجود دارند که بین بلورک‌های همسایه به اشتراک گذاشته شده‌اند. این فضاها عبارت‌اند از مناطق قرار گرفته بین دو وجه مربعی (شش عدد)، بین دو وجه شش ضلعی (هشت عدد)، بین سه یال (سی و شش عدد) و بین چهار رأس (بیست و چهار عدد). تعداد بلورک‌ها در یک مول ماده، عبارت است از حجم مولی (V^m) تقسیم بر حجم یک بلورک به‌علاوه‌ی حجم فصل مشترک مرتبط با آن. در شکل (۲- الف)، مشاهده می‌شود که بین وجوه شش ضلعی، فصل مشترکی به ضخامت m ایجاد شده است. در صورتی‌که بلورک‌های هشت‌وجهی پخ‌دار کمی بزرگ‌تر شوند و مجدداً با یک‌دیگر مماس شوند، طول ضلع جدید را می‌توان برابر با $s+m/\sqrt{6}$ محاسبه کرد. بنابراین، تعداد بلورک‌ها در یک مول ماده برابر است با:

$$n^{TO}=\frac{V^m}{8\sqrt{2}(s+m/\sqrt{6})^3} \qquad (۱۱)$$

به‌منظور محاسبه‌ی فضای مرز دانه‌ی قرار گرفته در اطراف هر بلورک، باید تعداد هر یک از فضاهای ذکر شده در حجم آن ضرب شود. افزون بر این، در کسری از هر فضای مرزدانه‌ی که متعلّق به هر بلورک است نیز باید ضرب شود. ضرب این سه مقدار برای هر یک از چهار فضای موجود در فصل مشترک‌ها، به‌صورت زیر انجام می‌گیرد:

$$6\times\frac{1}{2}\times s^2\,\frac{2m}{\sqrt{3}}=2\sqrt{3}s^2m$$

$$8\times\frac{1}{2}\times\frac{3\sqrt{3}}{2}s^2m=6\sqrt{3}s^2m$$

$$36\times\frac{1}{3}\times\frac{0.8165}{\sqrt{3}}m^2s=3.266\sqrt{3}m^2s$$

$$24\times\frac{1}{4}\times\frac{1}{2\sqrt{6}}m^3=\sqrt{3/2}\,m^3$$

بنابراین، حجم فضای فصل مشترک به‌ازای یک بلورک هشت‌وجهی پخ‌دار (V_{IS}^{TO})، برابر است با:

$$V_{IS}^{TO}=2\sqrt{3}s^2m+6\sqrt{3}s^2m+3.266\sqrt{3}m^2s+\sqrt{3/2}\,m^3 \qquad (۱۲)$$

و حجم کل فضای فصل مشترک ایجاد شده در یک مول ماده (V_I^{TO})، عبارت است از:

$$V_I^{TO}=(n^{TO})\times\begin{pmatrix}2\sqrt{3}s^2m+6\sqrt{3}s^2m+\\3.266\sqrt{3}m^2s+\sqrt{3/2}\,m^3\end{pmatrix} \qquad (۱۳)$$

پس از محاسبه‌ی حجم فصل مشترک، لازم است تا انرژی فصل مشترک در واحد حجم نیز مشخص شود تا بتوان انرژی ذخیره شده را محاسبه کرد. مقدار انرژی مرز دانه‌های مس و آهن در دمای محیط و مقدار انرژی فصل مشترک مس- آهن به‌ترتیب برابر با ۷۱٦، ۸۲٦ [30]، و ۱۳۷۰ mJ/m^2 [4]، گزارش شده است. با توجه به آن‌که این مقادیر به فصل مشترک‌های تعادلی و تاب‌کاری شده مربوطند، و با فرض این‌که ضخامت فصل مشترک متناظر با آن‌ها معادل ۰/۵ nm است، انرژی واحد حجم مرز دانه‌های مس و آهن و فصل مشترک مس- آهن به‌ترتیب برابر با ۱/٤۳×۱۰^۹، ۱/٦٥×۱۰^۹ و ۲/۷٤×۱۰^۹ J/m^3 محاسبه شدند.

در نهایت، با داشتن حجم فصل مشترک، انرژی واحد حجم فصل مشترک و احتمال ایجاد هر یک از

انواع فصل مشترک‌ها، انرژی ذخیره شده را می‌توان در مجموعه‌ی دوفازی A-B را محاسبه کرد.

$$\Delta H_I^{TO} = V_I^{TO} \times \begin{bmatrix} (f_A^{TO})^2.H_{AA} + (f_B^{TO})^2.H_{BB} \\ +(2f_A^{TO} f_B^{TO}).H_{AB} \end{bmatrix}$$

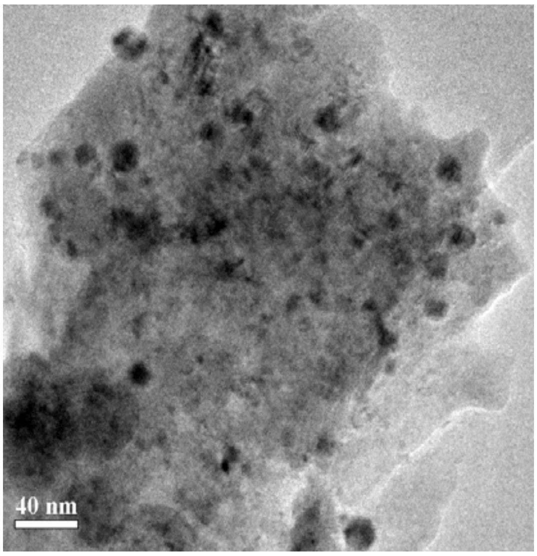
(١٤)

H_{AA}، H_{BB} و H_{AB} در رابطه‌ی (١٤)، به‌ترتیب انرژی واحد حجم برای فصل مشترک‌های A-A، B-B و A-B می‌باشند.

نتایج و بحث

پس از تهیّه‌ی نمونه‌های آلیاژسازی شده، از تحلیل نمودارهای XRD و روش‌های تحلیل مبتنی بر TEM به‌منظور بررسی تشکیل محلول جامد استفاده شد. هم‌چنان که در مقاله‌ی پیشین بررسی شد [31]، عنصر آهن به‌تدریج در مس حل می‌شود، امّا پس از ۹٦ ساعت آسیاکاری هنوز تمامی آهن موجود در نمونه وارد فاز FCC نشده است. در شکل (۳)، تصویری از یک ذره در نمونه‌ی E48 مشاهده می‌شود که در آن، نانوذرات پراکنده و تقریباً هم‌محور از فازِ در حال حل شدن به‌رنگ تیره‌تر مشخص می‌باشند.

به‌منظور تعیین مشخصات ریزساختاری نمونه‌ها، یک تابع سودو- ویت برای نمودارهای پراش در نظر گرفته شد. به‌این ترتیب، متغیرهایی مانند زاویه‌های پراش و عرض پیک در نصف ارتفاع با دقّت کافی تعیین شدند. هم‌چنان‌که گفته شد، روش‌های گوناگونی برای تحلیل داده‌های XRD در دسترس است که استفاده از آن‌ها منجر به محاسبه‌ی اندازه‌های متفاوت بلورک‌ها می‌شود. بنابراین، اندازه‌ی بلورک فازهای FCC و BCC با استفاده از چهار روش تحلیل پراش محاسبه شد. نتایج مربوطه در جدول (۱) آورده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، روش ریتولد اندازه‌ی بلورک‌های کوچک‌تر و روش‌های کیجسر و ویلیام‌سون- هال اندازه‌ی بلورک‌های بزرگ‌تری را نتیجه داده‌اند.



شکل ۳ یک ذره‌ی آلیاژسازی شده به‌روش مکانیکی مربوط به نمونه‌ی E48، شامل نانوذرات باقی‌مانده از آهن که در زمینه پخش شده‌اند

پس از تعیین فازهای موجود و محاسبه‌ی اندازه‌ی بلورک‌های آن‌ها، دلایل احتمالی برای تشکیل محلول جامد فوق اشباع بررسی خواهد شد.

تأثیر عامل انرژی فصل مشترک. با توجه به تفاوت موجود در مقادیر قابل‌محاسبه برای اندازه‌ی بلورک‌ها، در مورد هر نمونه از حداقل و حداکثر اندازه‌های محاسبه‌شده استفاده شد. در این شرایط، به‌ترتیب حداکثر و حداقل مقدار ممکن برای حجم فصل مشترک و انرژی ذخیره‌شده در آن قابل محاسبه بود، امّا پیش از محاسبه‌ی انرژی، یک مقدار منطقی را باید برای ضخامت فصل مشترک‌های غیرتعادلی موجود در نمونه‌های آسیاکاری شده در نظر گرفت. ضخامت فصل مشترک در مس نانوساختار با استفاده از شبیه‌سازی چیدمان اتم‌ها، برابر با ۰/۸ nm محاسبه شده است [32]. از سوی دیگر، با استفاده از تحلیل طیف‌سنجی مازباور، ضخامت فصل مشترک در آلیاژ مس- کرم با شبکه‌ی BCC در حالت آلیاژسازی شده

به‌روش مکانیکی، برابر با ۱/۲ nm گزارش شده است [33]. افزون بر این، ضخامت فصل مشترک پس از آلیاژسازی مکانیکی در نمونه‌های Cr-Fe، Mo-Fe و Fe-Ti(BCC) برابر با ۱/۲ nm و در آلیاژهای Ni-Fe و Fe-Mn(FCC)، برابر با ۰/۵ nm گزارش شده است [34]. در این پژوهش، مقدار ۰/۸ nm به‌عنوان میانگینی برای ضخامت فصل مشترک‌های موجود در نظر گرفته شد. مقادیر محاسبه شده‌ی انرژی ذخیره شده، در جدول (۳) آورده شده‌اند.

توجه به این نکته لازم است که اگر چه ایجاد یک مخلوط نانوساختار منجر به افزایش سطوح فصل مشترک می‌شود، امّا محلول جامد حاصل نیز نانوساختار خواهد بود. بنابراین، تشکیل محلول جامد منجر به کاهش فصل مشترک نمی‌شود و انرژی ذخیره شده در فصل مشترک به خودی خود نمی‌تواند به‌عنوان نیروی محرکه برای تشکیل محلول جامد در نظر گرفته شود. از سوی دیگر، انرژی مرزهای بلورک از دو بخش ساختاری و شیمیایی تشکیل شده است. در مرزهای مس- مس و آهن- آهن، تنها جزء ساختاری موجود ناشی از به‌هم ریختگی اتم‌ها است، امّا در مرزهای مس- آهن، سهم شیمیایی نیز موجود است که مقدار آن برابر با ۳۸۰ mJ/m^2 محاسبه شده است [4]. در صورتی که تشکیل محلول جامد منجر به حذف کسر انرژی شیمیایی از فصل مشترک بلورک‌های غیرهم‌جنس شود، تشکیل محلول جامد منجر به کاهش انرژی ذخیره‌شده خواهد شد. به‌منظور محاسبه‌ی این کاهش، مقدار جدید انرژی فصل مشترک را می‌توان با کاهش سهم شیمیایی از مقدار پیشین (۱۳۷۰ mJ/m^2) محاسبه کرد. این مقدار برابر با ۹۹۰ mJ/m^2 به‌دست آمد. در مرحله‌ی بعدی، H_{AB} در رابطه‌ی (۱۴) مجدداً محاسبه شد و با استفاده از آن، انرژی فصل مشترک ذخیره شده در ماده پس از تشکیل محلول جامد محاسبه‌ی شد. با کم کردن مقدار این انرژی ذخیره‌شده‌ی جدید از مقدار پیشین، حداقل و حداکثر مقادیر انرژی آزادشده در اثر تشکیل محلول جامد قابل محاسبه خواهد بود. مقادیر این انرژی آزاد شده، در جدول (۳) آمده است.

با مقایسه‌ی نتایج در جدول (۳) و شکل (۱)، مشاهده می‌شود که انرژی آزاد شده در اثر تشکیل محلول جامد به‌اندازه‌ی یک مرتبه‌ی اعشار کم‌تر از انرژی تشکیل محلول جامد است. با فرض مقادیر بیش‌تر برای ضخامت فصل مشترک نیز این انرژی به‌مقدار کافی افزایش نمی‌یابد. بنابراین، انرژی ذخیره شده در فصل مشترک‌های ماده‌ی نانوساختار نمی‌تواند به‌عنوان دلیل تشکیل محلول جامد در نظر گرفته شود.

جدول ۳ حداقل و حداکثر انرژی ذخیره شده‌ی فصل مشترک به‌همراه انرژی آزاد شده پس از کسر سهم شیمیایی انرژی مرزدانه (ژول بر مول)

کد نمونه	E6	E12	E24	E48	E96
حداقل ذخیره‌ی انرژی	۲۵۵۰	۳٤٤۷	۳۸٥٦	۳٥۰۷	۳۰۲۲
حداکثر ذخیره‌ی انرژی	٤۱۷٥	٥۰۸۲	٥٤۳٦	٥۱۹٥	٤۸۷۳
حداقل انرژی آزاد شده	٤٤٦	٥۹٦	٦۰۲	٤۳٥	۳٤۹
حداکثر انرژی آزاد شده	۷۳۰	۸۷۸	۸٤۹	٦٤٤	٥٤۹

تأثیر عامل انحنای فصل مشترک. بلورک‌های ایجاد شده در آلیاژسازی مکانیکی دارای شکل‌های غیرمنظم هستند و می‌توانند دارای گوشه‌های تیز با شعاع انحنای بسیار کوچک باشند. وجود انحنا، موجب افزایش کشش سطحی می‌شود که خود باعث افزایش انرژی اتم‌ها در این نقاط می‌شود. در یک ذره‌ی کروی β غنی از B به‌شعاع r که در زمینه‌ی α غنی از A قرار گرفته است، مقدار انرژی افزوده شده در نتیجه‌ی انحنا عبارتست از [35]:

$$\Delta G_r = \frac{2\gamma V_B^m}{r} = RT\ln\left(\frac{a_B^\alpha(r)}{a_B^\alpha(\infty)}\right) \qquad (۱۵)$$

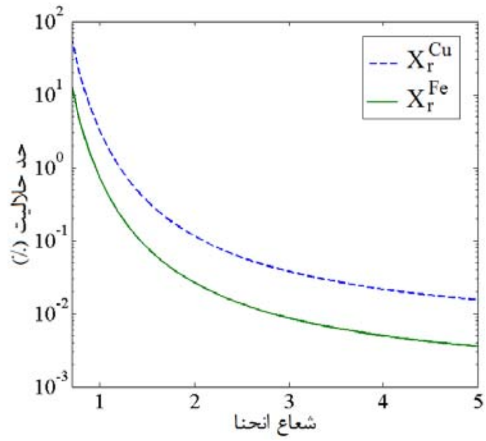
که در آن، γ انرژی فصل مشترک A-B و r شعاع انحنا است. $a_B^\alpha(r)$ اکتیویته‌ی عنصر B در فاز آلفا در مجاورت با یک ذره‌ی B به‌شعاع r و $a_B^\alpha(\infty)$ اکتیویته‌ی تعادلی B می‌باشد (مربوط به شعاع بی‌نهایت). تغییر اکتیویته منجر به تغییر حد حلالیّت می‌شود:

$$\ln\frac{X_B^\alpha(r)}{X_B^\alpha(\infty)} = \frac{2\gamma V_B^m}{RTr} \qquad (۱٦)$$

رابطه‌ی (۱٦)، به رابطه‌ی گیبس- تامسون موسوم است و در آن، $X_B^\alpha(r)$ حد حلالیّت B در آلفا در مجاورت با ذره‌ای به‌شعاع r از عنصر B و $X_B^\alpha(\infty)$ حد حلالیّت تعادلی B است. این نظریه در مورد تشکیل ذرات فاز دوّم (β غنی از B) در فاز زمینه (α غنی از A) به‌کار رفته است. مشابه با چنین انحلالی را می‌توان در مورد نانوبلورک‌های تشکیل شده در آلیاژسازی مکانیکی نیز در نظر گرفت.

حد حلالیّت تعادلی مس و آهن در یک‌دیگر در دماهای نزدیک به دمای محیط در منابع در دسترس نیست و عمدتاً نزدیک به صفر فرض شده است. بنابراین، برای به‌دست آوردن تخمینی از حد حلالیّت این دو عنصر، کلیّه‌ی اطلاعات در دسترس از حد حلالیّت مس در آهن [36-40]، و آهن در مس [36,37,41]، تا دمای محیط برون‌یابی شد. به‌این ترتیب، حد حلالیّت تعادلی آهن در مس در دمای K ۳۵۰ برابر با $۹/۵\times۱۰^{-۴}$ و حد حلالیّت تعادلی مس در آهن در این دما، برابر با $۴/۱\times۱۰^{-۳}$ درصد اتمی محاسبه شد. در مرحله‌ی بعدی، حد حلالیّت غیرتعادلی این دو فلز با در نظر گرفتن عامل انحنا محاسبه شد. تغییرات حد حلالیّت بر حسب شعاع انحنا، در شکل (٤) رسم شده است.

همان‌گونه که در شکل (٤) مشاهده می‌شود، برای آن‌که حد حلالیّت تا مقداری که در عمل رخ می‌دهد افزایش یابد، لازم است تا شعاع انحنا کم‌تر از یک نانومتر باشد. این شعاع انحنا، به‌اندازه‌ی سه فاصله‌ی اتمی یا کم‌تر است. بنابراین، هر چند که عامل انحنا همواره وجود دارد، امّا در نقاط محدودی از ساختار امکان تأثیرگذاری کافی را خواهد داشت. از سوی دیگر، حد حلالیّت غیرتعادلی محاسبه شده برای مس در آهن بیش از حد حلالیّت غیرتعادلی آهن در مس است، در حالی‌که در عمل چنین حالتی مشاهده نمی‌شود. بنابراین، تأثیرگذاری این عامل خصوصاً در مقادیر پایین‌تری از حد حلالیّت، به‌صورت کامل منتفی نیست، امّا به‌دلیل دشواری تشکیل نقاطی با انحنای کافی، نمی‌توان آن را به‌عنوان عامل اصلی افزایش حد حلالیّت در نظر گرفت.



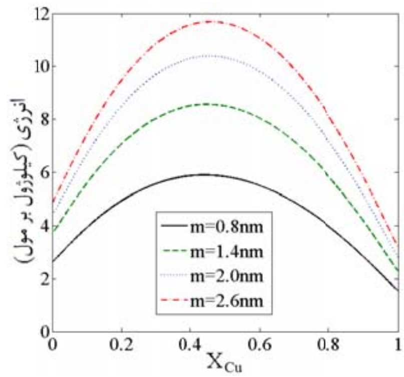
شکل ٤ تغییرات حد حلالیّت مس در آهن (X_r^{Cu}) و آهن در مس (X_r^{Fe}) با تغییر شعاع انحنا

تأثیر تشکیل فاز بی‌شکل در فصل مشترک. در این حالت، ابتدا فرض شده است که لایه‌ای از فاز بی‌شکل در فصل مشترک بین بلورک‌ها تشکیل می‌شود.

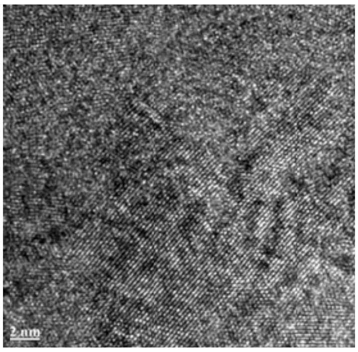
بنابراین، به‌جای انـرژی‌هـای فصـل مشـترک قبلـی، از انرژی آزاد تشکیل فاز بی‌شکل به‌عنـوان انـرژی فصـل مشترک استفاده شد. به‌این ترتیب، انرژی ذخیـره شـده در فصل مشترک‌های بی‌شکل یـک مـول پـودر مـس-آهن محاسبه شد و نتایج در شکل (۵) نشان داده شـده است. از اندازه‌ی بلورک‌های فرضی هفت و پنج نانومتر به‌ترتیب برای فازهای FCC و BCC استفاده شد.

با رسیدن ضـخامت میـانگین فصـل مشـترک بـه مقدار نسبتاً زیاد ۲/٦ nm، انرژی ذخیره شده به بیش از انرژی تشکیل محلول جامد می‌رسد، امّا در این حالـت حدود ۷۰ درصد از ماده در فصل مشترک قرار می‌گیرد که عملاً به‌معنی بی‌شکل شدن پودر می‌باشد. بنـابراین، هر چند که تشکیل فاز بی‌شـکل امکـان ایجـاد نیـروی محرکه‌ی انحلال را فراهم می‌کند، امکان ایجاد این فـاز به‌مقدار مورد نظر در تمامی فصـل مشـترک‌هـا وجـود ندارد. از سوی دیگر، در برخی از بررسی‌های XRD و TEM، به تشکیل مقادیر اندکی از فاز بی‌شـکل اشـاره شـده اسـت [44-42]. در تصـویرهای HRTEM در گزارش‌های منتظر شده نیـز مـی‌تـوان تشـکیل منـاطق بی‌شکل چند نانومتری را مشاهده کـرد. یـک نمونـه از این مناطق، در شکل (٦) نشان داده شده است. با توجه به آن‌که انرژی آزاد فاز بـی‌شـکل بـیش از انـرژی آزاد محلول جامد است، در هر منطقه‌ی موضعی بـی‌شـکل، مقدار انرژی بیش از انرژی تشکیل همان مقدار محلول جامد نهفته است و تبدیل این مناطق به محلـول جامـد از نظر ترمودینامیکی قابل توجیه است. بنابراین، تشکیل محلول جامد با مقادیر بالای حلالیّت را می‌توان ناشـی از تبدیل مناطق بـی‌شـکل موضـعی بـه محلـول جامـد دانست.

از سوی دیگر، اگر چه که تشکیل فاز بی‌شـکل در ایـن دستگاه آلیاژی قابل مشاهده است، ولی افـزایش زمـان آسیاکاری منجر به ایجاد مقدار قابل‌توجهی از آن نمی-شود. این موضوع می‌تواند نشان‌گر آن باشد که منـاطق بی‌شکلِ تشکیل شده به فاز پایدارتری تبدیل شده‌اند و بـه‌ایـن ترتیـب، از انباشـت و افـزایش فـاز بـی‌شـکل جلوگیری شده است. این نقطه نظـر بـا بحـث تشـکیل محلول جامد از فاز بیشکل مطابقت دارد.



شکل ۵ تغییرات انرژی ذخیره شده در فصل مشترک بی‌شکل بر حسب تغییر ضخامت این ناحیه



شکل ٦ در هم ریختگی خطوط شبکه و تشکیل فاز بی‌شکل در نمونه‌ی E48 (ناحیه‌ی سمت چپ و بالای تصویر)

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، عوامـل ترمودینـامیکی احتمـالی برای تشـکیل محلـول جامـد فـوق اشـباع در دسـتگاه آلیاژی مس- آهن بررسی شـدند. از آنجـا کـه در ایـن دستگاه آلیاژی، عوامل خاصی مانند ترکیبات بین‌فلـزی تأثیرگذار نمی‌باشند، عوامل کلّـی مـوثر در انحـلال بـا یک‌دیگر مقایسه شـدند. بـرای ایـن‌منظـور، یـک مـدل هندسی- آماری ارائه شد. نشان داده شد که انرژی مرز دانه‌های ایجاد شده در مـاده‌ی نانوسـاختار نمـی‌توانـد به‌عنوان نیروی محرکه‌ی انحلال عمل کنـد. بـا وجـود آن‌که انحنای فصل مشـترک مـی‌توانـد موجـب ایجـاد محلول جامد فوق اشباع شود، امّا رسیدن حد حلالیّـت

به مقادیر مشاهده شده در عمل دشوار است. بنـابراین، این عامل در مراحل ابتدایی تشکیل محلول جامد مـوثر است، امّا نمی‌تواند بـه‌عنـوان دلیـل اصـلی در افـزایش قابل‌توجه حد حلالیّت در این دسـتگاه در نظـر گرفتـه شود. از سوی دیگر، تشکیل منـاطق بـی‌شـکل در حـد چند نانومتری، در بررسی‌هـای میکروسـکُپ الکترونـی عبوری با بزرگ‌نمایی بـالا مشـاهده شـد. از آنجـا کـه تشکیل فاز بی‌شکل به محلول جامـد بلـورین، از نظـر ترمودینامیکی قابل توجیه است، پیشرفت فرایند انحلال تا مقادیر بالای حد حلالیّت می‌تواند به‌صورت موضعی و با تشکیل و تبدیل مداوم مناطق بی‌شکل انجام شـود.

مراجع

1. Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", Marcel Dekker, New York, (2004).
2. Schwarz, R.B., Petrich, R.R. and Saw, C.K., "The synthesis of amorphous NiTi alloy powders by mechanical alloying", *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol 76, pp. 281-302, (1985).
3. Suryanarayana, C. and Froes, F.H., "Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying", *Journal of Materials Research,* Vol 5, pp. 1880-1886, (1990).
4. Yavari, A.R., Desré, P.J. and Benameur, T., "Mechanically driven alloying of immiscible elements", Physical Review Letters, Vol 68, pp. 2235-2238, (1992).
5. Dorofeev, G.A. and Elsukov, E.P., "Thermodynamic modeling of mechanical alloying in the Fe-Sn system", *Inorganic Materials*, Vol 36, pp. 1228-1234, (2000).
6. Dorofeev, G.A., Yelsukov, E. P., Ulyanov, A. L. and Konygin, G. N., "Thermodynamic simulation of mechanically alloyed solid solution formation in Fe-Sn system", *Proceedings of the Materials Science Forum*, Vol 343, pp. 585-590, Trans Tech Publ, (2000).
7. Kaloshkin, S., "Thermodynamic description of the phase transformation mechanism during mechanical alloying process", *Proceedings of the Materials Science Forum*, Vol 343, pp. 591-596, Trans Tech Publ, (2000).
8. Aguilar, C., Martínez, V., Navea, L., Pavez, O. and Santander, M., "Thermodynamic analysis of the change of solid solubility in a binary system processed by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol 471, pp. 336-340, (2009).
9. Aguilar, C., Martinez, V. P., Palacios, J. M., Ordoñez, S., Pavez, O., "A thermodynamic approach to energy storage on mechanical alloying of the Cu-Cr system". *Scripta Materialia*, Vol 57, pp. 213-216, (2007).
10. Sheibani, S., Heshmati-Manesh, S. and Ataie, A., "Structural investigation on nano-crystalline Cu-Cr supersaturated solid solution prepared by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol 495 pp. 59-62, (2010).
11. Mula, S., Bahmanpour, H., Mal, S., Kang, P. C., Atwater, M., Jian, W., Scattergood, R. O. and Koch, C. C., "Thermodynamic feasibility of solid solubility extension of Nb in Cu and their thermal stability", *Materials Science and Engineering A*, Vol 539, pp. 330-336 (2012).
12. Xi, S., Zuo, K., Li, X., Ran, G. and Zhou, J., "Study on the solid solubility extension of Mo in Cu by

mechanical alloying Cu with amorphous Cr(Mo)". Acta Materialia, Vol 56, pp. 6050-6060, (2008).

13. Sheibani, S., Heshmati-Manesh, S. and Ataie, A., "Influence of Al_2O_3 nanoparticles on solubility extension of Cr in Cu by mechanical alloying", Acta Materialia, Vol 58, pp. 6828–6834, (2010).
14. Shi, K., Shen, T., Xue, L., Chen, C. and Yan, Y., "Thermodynamic analysis of the extension of solid solubility of the Cu-Cr system processed by mechanical alloying", Advanced Materials Research, Vol 311-313, pp. 392-39, (2011).
15. Huang, J.Y., He, A. Q., Wu, Y. K., Ye, H. Q. and Li, D. X., "Structure evolution in the Cu-Fe system during mechanical alloying", *Journal of Materials Science,* Vol 31, pp. 4165-4169, (1996).
16. Yang, Y., Ma, X. and Dong, Y., "Extension of Solid Solubility by Mechanical Alloying in Fe-Cu System", Acta Metallurgica Sinica-Chinese Edition, Vol 28, pp. 403-403 (1992).
17. Huang, X. and Mashimo, T., "Metastable BCC and FCC alloy bulk bodies in Fe-Cu system prepared by mechanical alloying and shock compression", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol 288, pp. 299-305, (1999).
18. Caglioti, G., Paoletti, A. and Ricci, F.P., "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction", Nuclear Instruments, Vol 3, pp. 223-228 (1958).
19. Halder, N.C. and Wagner, C.N.J., "Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements", Acta Crystallographica, Vol 20, pp. 312-313, (1966).
20. Langford, J.I. and Wilson, A.J.C.,"Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size", *J. Appl. Cryst.,* Vol 11, p p. 102-113,(1978).
21. Williamson, G.K. and Hall, W.H.,"X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", Acta Metallurgica, Vol 1, pp. 22-31,(1953).
22. Rietveld, H.M., "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement", Acta Crystallographica, Vol 22. pp. 151-152,(1967).
23. de Keijser, T., Mittemeijer, E.J. and Rozendaal, H.C.F.,"The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures", *Journal of Applied Crystallography,* Vol 16, p. 309-316,(1983).
24. Gaskell, D.R., "Introduction to the Thermodynamics of Materials", Taylor & Francis Group, (2003).
25. Loeff, P.I., Weeber, A.W. and Miedema, A.R., "Diagrams of formation enthalpies of amorphous alloys in comparison with the crystalline solid solution", *Journal of the Less Common Metals,* Vol 140, pp. 299-305, (1988).
26. Miedema, A., De Chatel, P. and De Boer, F., "Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model", Physica B+C, Vol 100, pp. 1-28, (1980).
27. Bakker, H., Zhou, G. and Yang, H., "Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys", Progr. Mater. Science, Vol 39, pp. 159-241 (1995).
28. Turchanin, M.A., Agraval, P.G. and Nikolaenko, I.V.,"Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the copper-iron system", *Journal of Phase Equilibria,* Vol 24, pp. 307-319, (2003).

29. Mohamed, F.A., "A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling.", Acta Materialia,. Vol 51, pp. 4107-4119 (2003).
30. Zhao, Y.H., "Thermodynamic model for solid-state amorphization of pure elements by mechanical-milling", *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol 352, pp. 5578-5585, (2006).
31. Mojtahedi, M., Goodarzi, M., Aboutalebi, M. R., Ghaffari, M. and Soleimanian, V., "Investigation on the formation of Cu–Fe nano crystalline super-saturated solid solution developed by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol 550, pp. 380-388 (2013).
32. Li, M. and Xu, T., "Topological and atomic scale characterization of grain boundary networks in polycrystalline and nanocrystalline materials", *Progress in Materials Science*, Vol 56, pp. 864-899 (2011).
33. Kuwano, H., Ouyang, H. and Fultz, B., "A Mössbauer spectrometry study of nanophase Cr-Fe synthesized by mechanical alloying: A measurement of grain boundary width", *Nanostructured Materials*, Vol 1, pp. 143-148, (1992).
34. Fultz, B. and Frase, H.N., "Grain boundaries of nanocrystalline materials - Their widths, compositions, and internal structures", Hyperfine Interactions, Vol 130, pp. 81-108 (2000).
35. Cahn, R.W. and Haasen, P., "Physical metallurgy" 4th ed. Vol. 1, North-Holland, (1996).
36. Chen, Q. and Jin, Z., "The Fe-Cu system: A thermodynamic evaluation", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 26, pp. 417-426, (1995).
37. Turchanin, M., "Thermodynamics of Liquid Alloys, and Stable and Metastable Phase Equilibria in the Copper-Iron System", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol 40, pp. 337-353, (2001).
38. Kaufman, L., "Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems-III", *Calphad*, Vol 2, pp. 117-146, (1978).
39. Salje, G. and Feller-Kniepmeier, M., "The diffusion and solubility of copper in iron", *Journal of Applied Physics,* Vol 48, pp. 1833-1839, (1977).
40. Perez, M., Perrard, F., Massardier, V., Kleber, X., Deschamps, A., De Monestrol, H., Pareige, P and Covarel, G., "Low-temperature solubility of copper in iron: experimental study using thermoelectric power, small angle X-rayscattering and tomographic atom probe", *Philosophical Magazine*, Vol 85, pp. 2197-2210, (2005).
41. Salje, G. and Feller-Kniepmeier, M., "The diffusion and solubility of iron in copper", *Journal of Applied Physics,* Vol 49, pp. 229-232 (1978).
42. Jiang, J.Z., Gente, C. and Bormann, R., "Mechanical alloying in the Fe-Cu system", *Materials Science and Engineering A*, Vol 242, pp. 268-277, (1998).
43. He, L. and Ma, E. "Processing and microhardness of bulk Cu-Fe nanocomposites", *Nanostructured Materials*, Vol 7, pp. 327-339 (1996).
44. Huang, J.Y., Yu, Y. D., Wu, Y. K., Li, D. X. and Ye, H. Q., "Microstructure and nanoscale composition analysis of the mechanical alloying of Fe_xCu_{100-x}(X = 16, 60)", *Acta Materialia*, Vol.45, pp. 113-124, (1997).